

Міністерство освіти і науки України
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Кирий Світлана Олександрівна

УДК 628.103:628.161.3:661.862:669.715

**РЕАГЕНТИ ВОДООЧИЩЕННЯ НА ОСНОВІ ВІДХОДІВ
ГЛИНОЗЕМНОГО ВИРОБНИЦТВА**

05.17.21 – технологія водоочищення

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Київ – 2019

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі технології неорганічних речовин, водоочищення та загальної хімічної технології Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник: доктор технічних наук, професор, заслужений діяч науки і техніки України

Астрелін Ігор Михайлович

Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»,

декан хіміко-технологічного факультету

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор

Шевчук Лілія Іванівна

Національний університет «Львівська політехніка»,

професор кафедри технології органічних продуктів

доктор технічних наук, професор

Кочетов Геннадій Михайлович

Київський національний університет

будівництва і архітектури,

професор кафедри хімії

Захист відбудеться «16» жовтня 2019 р. о 16:30 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.002.13 при Національному технічному університеті України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», за адресою: 03056, Київ 56, пр. Перемоги, 37, корпус №4, велика хімічна аудиторія.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського».

Автореферат розіслано «__» вересня 2019 року.

Учений секретар
спеціалізованої вченої ради,
кандидат технічних наук, доцент



Т.І. Мотронюк

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Створення нових ефективних реагентів водоочищення комплексної дії з дешевої сировини і промислових відходів є важливим з точки зору економії ресурсів. Перспективним матеріалом для отримання подібних реагентів є, зокрема, відходи різних виробництв України, у тому числі, відходи глиноземного виробництва «червоний шлам» (ЧШ), який містить велику кількість оксидів заліза (до 50%) та алюмінію (до 20%). Оскільки існуючі накопичення і складування ЧШ несуть загрозу для довкілля, його утилізаційна переробка є актуальною ще й з екологічної точки зору.

Створення теоретичних засад утилізації відходів крупномасштабного глиноземного виробництва базується на прогресивному розвитку наукової теорії коагуляційних та сорбційних процесів у забруднених системах (із залученням нових синтезованих реагентів із відходів) і є проблемою не тільки в межах України, а й у світовому вимірі.

Розроблені технології одержання реагентів з ЧШ та їх використання для очищення природних та стічних промислових вод від органічних поллютантів різного генезису не мають світових аналогів.

Запропоновані і науково обґрунтовані технологічні рішення будуть інвестиційно привабливими для хімічної та суміжних (фармацевтичної, текстильної, харчової, косметичної тощо) галузей промисловості, на підприємствах глиноземних виробництв і збагачувальних заводах України для отримання дешевого вітчизняного товарного продукту із відходів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційну роботу виконано на кафедрі технології неорганічних речовин, водоочищення та загальної хімічної технології хіміко-технологічного факультету Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» у відповідності до державних програм України, що стосуються раціонального природокористування (Закон України «Про пріоритетні напрямки розвитку науки і техніки» № 2623-III, редакція станом на 16.01.2016 р.), у рамках державних науково-дослідних тем «Розробка новітньої ресурсозберігаючої технології утилізації та переробки відходів глиноземного та титанового виробництв у товарний продукт» (2013–2014 рр., № держреєстрації 0113U001594); «Фундаментальні закономірності синтезу багатофункціональних реагентів водоочищення хімічною активацією відходів глиноземних виробництв» (2015–2017 рр., № держреєстрації 0115U002321). Деякі експериментальні дослідження виконані в рамках академічної мобільності за міжнародним проектом Erasmus+ 231111-1С-1-2007-NO-ERASMUS-EUC-1 у Норвезькому університеті природничих наук (Norges miljø-og biovitenska plige universitet), м. Ос, Норвегія. Встановлення структури та дії модифікатора в складі реагентів водоочищення проведено в рамках українсько-білоруського науково-дослідного проекту «Гетерогенні металооксидні каталізатори для очищення стічних вод від органічних сполук» (2017–2018 рр., № договору М/20-2018, № держреєстрації 0118U004596).

Мета та задачі дослідження. Метою дисертаційної роботи було створення технологічних засад отримання та застосування реагентів водоочищення із відходів глиноземних виробництв; оцінювання їх коагуляційних та сорбційних властивостей для використання в технології водоочищення.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні завдання:

1. Визначити склад відходів глиноземних виробництв для обґрунтування раціонального методу їх переробки в реагенти водоочищення.

2. Розробити способи й встановити основні закономірності процесу отримання нових зразків реагентів водоочищення з відходів глиноземних виробництв.

3. Дослідити шляхи модифікації активованого вугілля (АВ) оксидами металів з використанням реагентів, які отримані з відходів глиноземного виробництва.

4. Встановити морфологію, структурні, коагуляційні та сорбційні характеристики отриманих реагентів та сорбентів.

5. Виявити основні закономірності очищення води від забруднень різного походження (природної та синтетичної органіки) отриманими реагентами та сорбентами.

6. Запропонувати ймовірний механізм закріплення компонентів відходів глиноземних виробництв на поверхні активованого вугілля.

7. Запропонувати технологічну послідовність застосування отриманих реагентів у водоочищенні та розрахувати основні техніко-економічні показники їх створення і використання.

Об'єкт дослідження – процеси отримання багатофункціональних реагентів з промислових відходів та процеси перевірки ефективності їх застосування в технології водоочищення зі встановленням механізмів дії отриманих реагентів.

Предмет дослідження – нативний червоний шлам ТОВ «Миколаївський глиноземний завод» (МГЗ), коагуляційні та сорбційні матеріали на його основі; стічні та природні води, забруднені органічними поліюгантами різного генезису.

Методи дослідження. У ході роботи для визначення мікроструктурних характеристик і складу ЧШ та отриманих реагентів використано просвічуючу та скануючу електронну мікроскопію (Zeiss EVO 50, Oxford Instruments, United Kingdom), енергодисперсійний рентгенофлуоресцентний елементний аналіз та ІЧ-спектроскопію; для визначення структурно-сорбційних характеристик – низькотемпературну адсорбцію-десорбцію азоту (Quantachrome NOVA), адсорбцію водного розчину п-хлораніліну та метиленового синього, кількість поверхневих груп активного вугілля та сорбційного матеріалу визначали, використовуючи скорочену версію методу титрування за Бемом. Вимірювання дзета-потенціалу суспензії отриманих зразків проводилось з використанням U-подібної капілярної кювети DTS1070 та прибору Zetasizer Nano Z, Malvern (United Kingdom). Сорбційні властивості синтезованих матеріалів

досліджувалися з використанням методів визначення граничної сорбції в статичних умовах з використанням шейкера PSU-20i, Biosan. Для кількісного визначення концентрації органічних речовин у воді використовували спектрофотометричний метод при довжині хвилі 254 нм (UV254) для природних органічних речовин та 225 нм – для поверхнево-активних речовин на спектрофотометрі 4802 UV/VIS double beam. Визначення колірності здійснювали спектрофотометрично на обладнанні Hach-Lange DR 3900 (USA).

Наукова новизна отриманих результатів.

1. На основі детального дослідження специфіки отримання, кількісного і якісного складу ЧШ МГЗ аргументовано раціональний режим, механізм та фізико-хімічні закономірності кислотно-термічної переробки в раціональних умовах відходів у реагенти водоочищення з коагуляційними та сорбційними властивостями для очищення промислових стічних та природних вод від забруднень органічними речовинами.

2. Вперше встановлено, що в результаті нанесення (просочення) на поверхню активованого вугілля (АВ) оксидів заліза, отриманих з відходів глиноземного виробництва, кількість аніонних груп у новому синтезованому сорбційному матеріалі (СМ) підвищується на 13% через збільшення на 50% карбоксильних груп та на 62,5% – фенольних груп з розривом зв'язків у лактонних групах, що сприяє підвищенню ефективності сорбції на СМ за рахунок зростання позитивного заряду поверхні та виникнення додаткової взаємодії поверхневих функціональних груп матеріалу з молекулами забрудника.

3. Запропоновано метод синтезу сорбційного матеріалу (СМ) модифікацією поверхні АВ оксидами металів (ферум, алюміній), отриманими з відходів глиноземних виробництв ЧШ, з підвищенням ефективності вилучення з води у 3 рази природних органічних речовин та у 2 рази синтетичних органічних речовин (аніонний барвник «Активний яскраво-блакитний КХ») в порівнянні з товарним АВ F300. Підвищення ефективності обумовлено виникненням неспецифічних дисперсійних та індукційно-електростатичними сил між компонентами системи «СМ-забрудник».

4. Доведено, що використання в якості модифікатора АВ кислотного розчину активації ЧШ є більш ефективним і економічно доцільним реагентом в порівнянні з товарним Fe_2O_3 . Виявлено ефект пришвидшення процесу сорбції органічних забрудників у зв'язку зі зміною енергетичної неоднорідності поверхні та зміни поверхневого заряду.

Практичне значення отриманих результатів. Встановлено, що синтезовані кислотно-термічною переробкою ЧШ реагенти коагуляційної і сорбційної дій є ефективними і рекомендовані для використання в технології водоочищення для видалення з природних та зі стічних вод органічних поліютантів різного походження.

Доведені екологічна доцільність і економічна ефективність одержання та використання нових реактантів водоочищення коагуляційної і сорбційної дії, зокрема у порівнянні з існуючими товарними продуктами.

Наукові положення, а також результати експериментальних досліджень використано в навчальному курсі «Технологія та обладнання очищення стічних вод», у лабораторних роботах «Особливості очищення стічних вод від органічних сполук сорбційним реагентом на основі відходів глиноземних виробництв» та «Вплив основних параметрів на ефективність коагуляції та визначення оптимальної дози отриманого коагулянту» при підготовці магістрів кафедри ТНР, В та ЗХТ КПІ ім. Ігоря Сікорського, що навчаються за спеціалізацією «Хімічні технології неорганічних речовин та водоочищення» із двома відповідними актами впровадження лабораторних робіт у навчальний процес.

Доведено ефективність дослідних зразків створених сорбційних матеріалів в умовах функціонування діючих виробництв, що підтверджено відповідними актами дослідного випробування та впровадження. Практичні результати роботи захищено патентом України на корисну модель.

Особистий внесок здобувача полягає в одержанні наукових та практичних результатів, що викладені в дисертаційній роботі.

Дисертаційна робота виконана на кафедрі технології неорганічних речовин, водоочищення та загальної хімічної технології ХТФ Національного технічного університету України “Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського” під керівництвом д.т.н., проф., Астреліна І.М.

Робота є результатом самостійних досліджень Кирій С.О., а саме: постановка мети та завдань роботи, узагальнення й аналіз інформації з різних наукових джерел літератури, проведення експериментальних досліджень, обробка та узагальнення результатів досліджень, у тому числі, при підготовці публікацій з теми дисертаційної роботи.

Обговорення результатів дослідження та формулювання висновків виконано спільно з науковим керівником та науковим керівником кафедри ТНР, В та ЗХТ, д.т.н, проф. Астреліним І.М., науковим консультантом к.т.н., доц. Косогіною І.В., к.т.н. Малецьким З.В. та д.т.н., проф. Клименко-Мешковою Н.А.

Апробація результатів дисертації. Результати досліджень дисертації представлялись та обговорювались на 19 науково-технічних конференціях: V Всеукраїнській науково-практичній конференції з міжнародною участю “Вода в харчовій промисловості” (м. Одеса, Україна, 2014); V Міжнародній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (м. Київ, Україна, 2014); Міжнародній науково-технічній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених “Хімія та сучасні технології” (м. Дніпропетровськ, Україна, 2015); Международной научно-практической конференции “Вода для жизни” (г. Чкалов, Таджикистан, 2015); III Міжнародній науково-практичній конференції “Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти” (м. Київ, Україна, 2015); VI Міжнародній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (м. Київ, Україна, 2016); I Всеукраїнській науково-методичній конференції “Освіта, наука та виробництво: розвиток та перспективи” (м. Шостка, Україна, 2016); IV Міжнародній науково-

практичній конференції «Чиста вода. Фундаментальні і прикладні та промислові аспекти» (м. Київ, Україна, 2016); VIII Всеукраїнській науково-практичній конференції молодих учених, аспірантів і студентів (м.Одеса, Україна, 2017); VIII Міжнародній науково-технічній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології» (м. Дніпро, Україна, 2017); V Международном Водном Форуме «Водные ресурсы и климат» (г. Минск, Беларусь, 2017); V International Scientific and Technical Conference “Pure water. Fundamental, applied and industrial aspects” (м. Київ, Україна, 2017); III Ukrainian-Polish scientific conference “Membrane and sorption processes and technologies” (Kyiv, Ukraine, 2017); VII Міжнародній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (м. Київ, Україна, 2018); II International Scientific and Technical Conference “Future prospects and reality towards waterproofing technologies” (Kyiv, Ukraine, 2018); 4th International Turkic World Conference on Chemical Sciences and Technologies (ITWCCST 2018) & 2nd International Conference on Innovations in Natural Science and Engineering (Kyiv, Ukraine, 2018); IV Міжнародній науково-практичній конференції «Хімічна технологія: наука, економіка та виробництво» (м. Шостка, Україна, 2018), Международной научно-технической конференции молодых ученых «Инновационные материалы и технологии» (г. Минск, Беларусь, 2019), International Conference Modern trends in water supply and water disposal development (Minsk, Belarus, 2019).

Публікації. За темою дисертації опубліковано 26 наукових праць, у тому числі 6 статей у наукових фахових виданнях (3 статті у виданнях України, які включені до наукометричних баз, 3 статті у виданнях іноземних держав), 1 патент України на корисну модель та 19 тез доповідей на Всеукраїнських та Міжнародних конференціях.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається з п'яти розділів, переліку умовних позначень, вступу, висновків, переліку посилань зі 157 найменувань на 16 сторінках та 4 додатків на 26 сторінках. Загальний обсяг дисертації складає 208 сторінок, з них 170 основного тексту, 101 рисунок, 29 таблиць.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

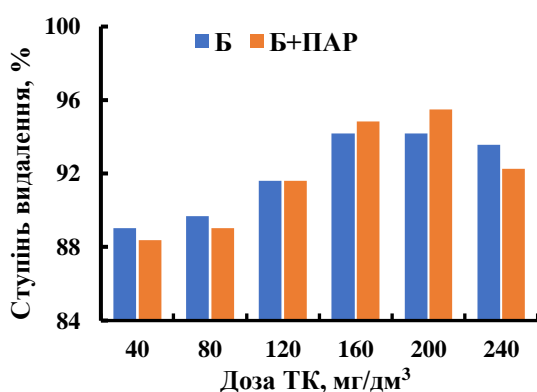
У **вступі** обґрунтовано актуальність теми досліджень, сформульовано мету роботи та задачі, необхідні для досягнення поставленої мети, визначено об'єкт та предмет досліджень, відображено наукову новизну та практичну цінність отриманих результатів, вказано особистий внесок здобувача.

У **першому розділі** представлено критичний аналіз проблеми утилізації відходів глиноземних виробництв та їх використання в різних технологіях хімічної та суміжних їй галузей, зокрема, в технології водоочищення. Детально охарактеризовано відходи МГЗ ЧШ, здійснено аналіз основних способів переробки подібних відходів. Досліджено особливості застосування реагентів із вторинної сировини (відходів) у водоочищенні з наведенням переваг та недоліків, невдалих спроб і вад проведених досліджень,

використання відходів як вторинної сировини для отримання реагентів водоочищення. На основі аналізу літературних даних встановлено необхідність проведення досліджень, окреслено основні напрямки дослідної роботи, сформульовано мету і завдання дослідження.

У **другому розділі** представлено характеристики об'єкту і предмету дослідження: ЧШ, активованого вугілля; досліджуваних поллютантів: природних органічних речовин (ПОР); поверхнево-активних речовин (ПАР): «Лудиголу», «Синтанолу», «ОП-10»; барвників: «Метиленового синього», «Активного яскраво-блакитного КХ», «Конго-червоного»; вихідних реактивів, які були використані для синтезу реагентів водоочищення. Описані методи і режими синтезу цільових реагентів, визначення: елементного і сольового складів об'єктів дослідження рентгенофазовим, рентгенофлуоресцентним та енергодисперсійним методами; структурно-сорбційних характеристик створеного матеріалу; проведення мікроскопічних досліджень для встановлення морфології поверхні; використання методу ІЧ-спектроскопії для встановлення механізму очищення води від забрудників; дослідження дзета-потенціалу системи для встановлення заряду поверхні синтезованих реагентів; методики проведення коагуляційних та сорбційних процесів для встановлення їх раціональних та оптимальних технологічних режимів.

У **третьому розділі** запропоновано термокислотний спосіб обробки відходів МГЗ ЧШ і визначено хімізм та фізико-хімічні закономірності цього процесу, націленого на переведення (активацією) ферум-, алюміній- і титановмісних інгредієнтів нативного ЧШ в сорбційно- і коагуляційноздатні сольові форми з одержанням залізо-алюмінієвих (титанових) коагулянтів як в твердій (ТК), так і в рідкій (РК) (з відділенням нерозчинного в кислотах залишку – до 30% від вихідного ЧШ фільтруванням) станах. Ефективність ТК перевіряли на водах, що імітують СВ текстильних виробництв, забруднених органічними поллютантами (рис.1). Вплив тривалості коагуляції на ступінь видалення органіки на вміст залишкового заліза представлено на рис.2.



Б - барвник «Активний яскраво-блакитний КХ»; ПАР – ПАР «ОП-10»

Рис.1 Вплив дози ТК на ступінь видалення органіки

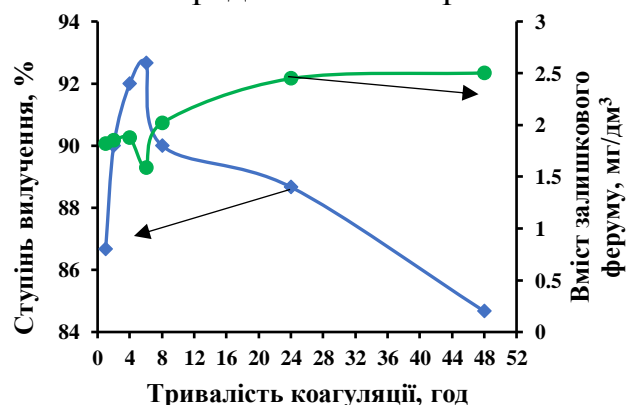
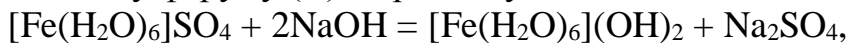


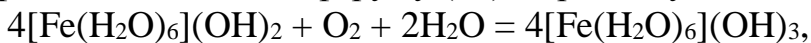
Рис.2 Вплив тривалості коагуляції на ступінь видалення органіки та вміст залишкового феруму

Встановлено високу ефективність ТК (до 95%) при видаленні органічних поллютантів (барвника «Активний яскраво-блакитний КХ» та його суміші з ПАР) при раціональній дозі ТК 160 мг/дм³. Встановлено, що тривалість процесу коагуляції впливає не лише на ефективність видалення забрудників, але й дозволяє регулювати вміст залишкового заліза в очищеній воді. Мінімальний вміст залишкового заліза (1,6 г/м³), який відповідає нормам на скид води до каналізації (2 г/м³), досягається за тривалості коагуляції не більше 6 годин. При збільшенні часу коагуляції спостерігається вторинне забруднення води через утворення розчинних залізо-органічних комплексів, що формуються через перетворення аморфної форми залізовмісного осаду в кристалічну та його часткове розчинення.

Сутність коагуляційного очищення стічних вод синтезованим коагуляційним реагентом полягає в утворенні у лужному середовищі аквакомплексу феруму (II) гідроксиду:



який потім під дією розчиненого у воді кисню може перетворюватися в аморфний аквакомплекс феруму (III) гідроксиду:



Сорбція барвника відбувається за рахунок обмінних реакцій ОН-групи на аніон кислоти в зовнішній сфері аквакомплексу:



де R – C₂₃H₁₂Cl₂N₆NaO₇S для барвника «Активний яскраво-блакитний КХ».

Для зниження дози синтезованого твердого коагулянту ТК здійснено зміну умов синтезу з отриманням коагулянту в рідкій формі (РК). При кислотно-термічній активації ЧШ (при масовому співвідношенні кислоти до шламу 1:1, температурі 100 °С, тривалості 60 хв) 16%-вою сульфатною кислотою отримано рідкий комплексний коагулянт (РК(SO₄)) з вмістом основних компонентів: Fe - 83,24%, Al - 1,95%; Ti - 1,44% та ін. При синтезі із 15%-вою хлоридною кислотою отримано рідкий комплексний коагулянт (РК(Cl)) із вмістом основних компонентів: Fe - 82,87%, Al - 5,12%, Ti - 0,98%, Ca - 1,78% та ін.

Встановлено високу ефективність РК(SO₄) при видаленні з вод природної (на 94%) та синтетичної органіки, а саме: барвників – до 98% у залежності від типу барвника. Досліджено дозу РК(SO₄) для видалення кольоровості в порівнянні з відомим товарним коагулянтом – сульфатом алюмінію та встановлено конкурентоспроможність першого.

Встановлено раціональні умови ведення коагуляційного процесу різними типами коагулянтів і виявлено, що для очищення води, забрудненої одним типом барвника, раціональні дози є однаковими для трьох коагулянтів, а при очищенні забрудненої води сумішшю барвників – раціональна доза товарного коагулянту FeCl₃ є в 2 рази вищою, ніж для синтезованих коагулянтів (рис.3). При цьому тривалість осадження пластівців не перевищує 30 хв для синтезованих РК(SO₄) та РК(Cl) і 90 хв – для товарного FeCl₃.

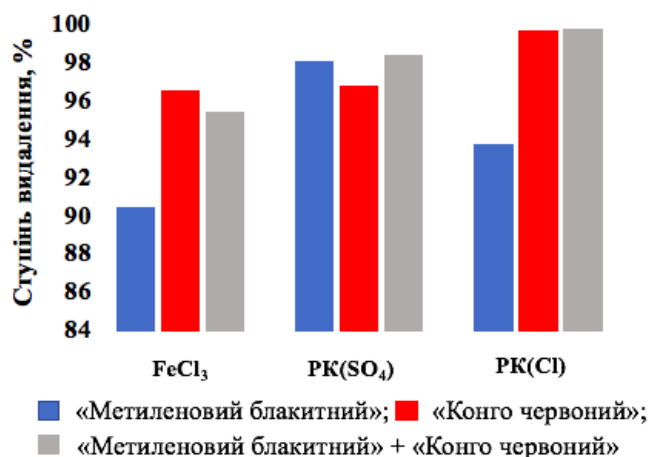


Рис. 3 Ефективність видалення барвників

При наявності у воді барвників аніонного типу, наприклад, «Конго-червоний», найбільш ефективним є РК(Cl). Різниця ефективності між товарним FeCl₃ та синтезованим РК(Cl) пояснюється комплексною дією РК(Cl), оскільки в складі останнього, крім сполук заліза, наявні ще й сполуки Al та Ti в активних формах (рис. 3).

При наявності у воді декількох типів забрудників різної природи, а саме суміші барвників, спостерігається підвищення коагуляційної ефективності для синтезованих коагулянтів, що пояснюється синергетичним ефектом між барвниками та компонентами коагулянтів.

З метою глибокого очищення стічних вод для їх повторного використання в технологічних циклах рекомендовано поєднувати коагуляційне очищення з сорбційним на АВ або на його модифікаціях.

У **четвертому розділі** представлена реалізація концепції підвищення сорбційної здатності (ємності) АВ шляхом прививання його поверхневим групам (центрам) додаткових цільових якостей. Інноваційна складова запропонованого способу базується в позитивній зміні активності поверхневих груп АВ внаслідок закріплення на поверхні АВ сорбційноздатних сполук Fe, Al, Ti, покращення структурних, морфологічних, електрофізичних і електрокінетичних характеристик цієї поверхні зі зменшенням, таким чином, питомих витрат недешевого АВ в процесах очищення води від природних і техногенних органічних поллютантів.

Методика отримання нового сорбційного матеріалу (СМ) полягала в наступному: одержаним розчином кислотної активації ЧШ у вигляді солей заліза та алюмінію (РК) просочували АВ марки Filtrasorb 300 та осаджували солі Fe та Al додаванням розчину аміаку з подальшою термообробкою СМ паровою за температури 320 °С. Досліджено, що сумарний вміст оксидів заліза та алюмінію в СМ складає ~10%.

Для встановлення сорбційних властивостей СМ було досліджено його морфологію та виявлено, що компоненти ЧШ закріплюються в порах АВ. ЕСЕМ-методом було проведено картографічне дослідження та встановлено, що основними елементами на поверхні АВ після просочування є ферум та

алюміній, які рівномірно розподілені по його поверхні, та слідові концентрації Ca, Ti (рис. 4).

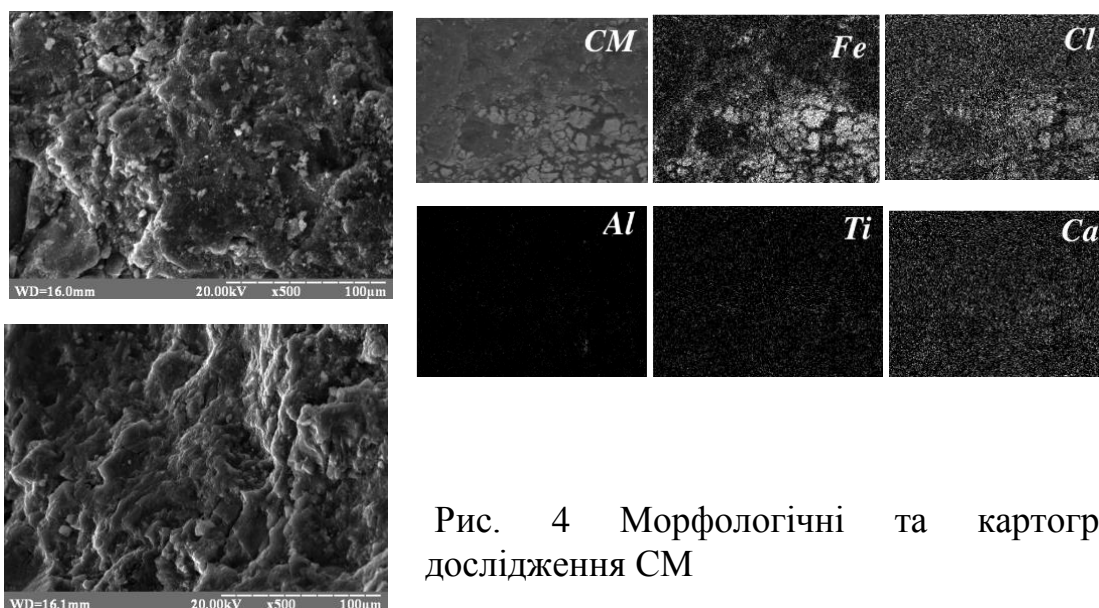


Рис. 4 Морфологічні та картографічні дослідження СМ

Структурні характеристики СМ досліджувались низькотемпературною сорбцією-десорбцією азоту (табл.1). Підтверджено переважаючу мікропористу структуру АВ F300 та СМ. Здійснено математичну обробку ізотерм сорбції за моделями Ленгмюра та Дубініна-Радушкевича. Встановлено зміну середнього діаметру пор в СМ від 1,4 нм до 1,32 нм, яке пов'язане з частковим блокуванням пор матеріалу розчином РК, що підтверджується також зниженням питомої площі поверхні СМ (в порівнянні з АВ F300) з 1663 м²/г до 1491 м²/г (табл.1).

Таблиця 1

Структурні характеристики СМ та АВ F300 за сорбцією-десорбцією азоту

Модель	Ленгмюра		Дубініна-Радушкевича			Баретта-Джойнера-Халенди		ХК	D ср. пор, нм	
	R ²	S _{пит.} , м ² /г	R ²	S _{пит.м.п.} , м ² /г	V _{м.п.} , см ³ /г	D _{ср.м.п.} , нм	S _{пит. мезо.п.} , м ² /г	V _{мезо.п.} , см ³ /г		V _{м.п.} , см ³ /г
АВF300	0,995	1663	0,85	1502	0,534	1,213	54,56	0,142	0,505	1,40
СМ	0,997	1491	0,86	1358	0,483	1,109	46,26	0,108	0,461	1,32

Зважаючи на те, що сорбційні процеси проводяться з водного розчину, отримані дані з газової фази за азотом можуть бути дещо завищені, оскільки може бути не враховано наявність води у складі сорбційних матеріалів. Для встановлення реальних сорбційних характеристик СМ як стандартний розчин для визначення величини питомої сорбції використано водний розчин п-хлораніліну (табл.2). У результаті математичної обробки ізотерм сорбції встановлено незначне зростання питомої площі поверхні з 1272 м²/г до 1372 м²/г, що, ймовірно, зумовлено збільшенням кількості активних центрів на поверхні сорбенту внаслідок наявності, окрім оксидів заліза, інших домішок.

Структурні характеристики СМ та АВ F300 за сорбцією п-хлораніліну

Модель	Ленгмюра				Дубініна-Радушкевича				Фрейндліха		
	R ²	K _L	a _∞ , ммоль/Г	S, м ² /Г	R ²	V _a , см ³ /Г	a _∞ , ммоль/Г	S, м ² /Г	R ²	K _F	n
АВF300	0,99	1,40	4,31	1272	0,71	0,47	4,28	1263	0,88	2,34	4
СМ	0,99	1,42	4,65	1372	0,96	0,48	4,43	1307	0,98	2,62	4,3

Для встановлення механізму перебігу процесу сорбції на СМ проведено дослідження зміни електрокінетичного потенціалу і його впливу на ефективність адсорбції ПОР – натрієвої солі гумінової кислоти (NaГК) в залежності від рН середовища (рис.5). Значення рН у процесі сорбції визначає стан дисоціації функціональних груп та поверхневий характер сорбенту. Визначено, що максимальний ступінь видалення натрієвої солі гумінової кислоти досягається при рН, що відповідає ізоелектричним точкам сорбентів. При рН середовища нижче ізоелектричних точок, в якому сорбенти мають негативний електрокінетичний потенціал, ефективність сорбції знижується. Так, наприклад, для СМ ізоелектрична точка знаходиться в межах рН 4,1, при якому досягається максимальний ступінь видалення з води гумінових речовин (93,5 %). Видалення NaГК відбувається за рахунок адсорбції гідрофобних груп гумінових речовин на поверхні матеріалу. При підвищенні рН збільшуються сили електростатичного відштовхування поверхневих груп адсорбента та груп забрудників, що призводить до зменшення ефективності сорбційних процесів.

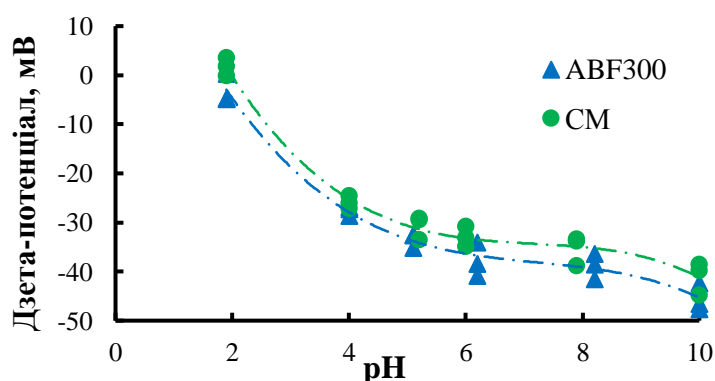


Рис. 5 Зміна дзета-потенціалу розчину NaГК після проведення адсорбції (температура процесу 293 К, доза сорбентів 1 г/дм³, тривалості сорбції 150 хв)

Висока ефективність видалення ПОР (до 98%) отриманим сорбентом при раціональній дозі 4 г/дм³, у порівнянні з активованим вугіллям (37% при дозі 12 г/дм³), пов'язана з очікуваною зміною хімії поверхні модифікованого сорбенту СМ. Для підтвердження цього припущення було досліджено дзета-потенціал системи після сорбційного очищення природної води від ПОР (рис. 6). Встановлено, що дзета-потенціал сорбційної системи в залежності від дози сорбенту коливається в межах + (8 – 36) мВ та практично незмінний для

АВ F300 $(-30 - 35)$ мВ). Коливання величини дзета-потенціалу пов'язані з енергетичною неоднорідністю поверхні за рахунок розподілення оксидів металів по СМ. Таким чином, завдяки нанесенню на поверхню АВ позитивно заряджених частинок оксиду заліза має місце перезарядка поверхні, що суттєво впливає на сорбцію гумату натрію.

Повнота зв'язування забрудника з поверхнею сорбційного матеріалу СМ залежить від характеристик його поверхневих груп. Встановлено, що при закріпленні оксидів заліза та алюмінію на поверхні активованого вугілля підвищується його аніонна сорбційна обмінна ємність (АСОЕ) у 1,15 раза внаслідок формування нових карбоксильних та фенольних груп, що сприяє більш повному захопленню органічних забрудників на поверхні матеріалу (табл.3).

Таблиця 3

Характеристика поверхневих груп АВ F300 та СМ

Зразки	Статична обмінна ємність, мг-екв/г		Кількість поверхневих груп, мг-екв/г		
	КСОЕ	АСОЕ	Карбоксильні	Лактонні	Фенольні
АВ F300	0,200	0,4125	0,05	0,1125	0,0375
СМ	0,200	0,475	0,100	---	0,100

Запропоновано механізм закріплення компонентів РК на поверхні АВ (рис.6) через розкриття лактонних груп та утворення зв'язків зі сполуками заліза, що підтверджується наявністю збільшеної кількості фенольних (у 2,67 рази), карбоксильних (у 2 рази) поверхневих груп, та за рахунок донорно-акцепторної взаємодії між електронною густиною ароматичних кілець біля гетероатомів.

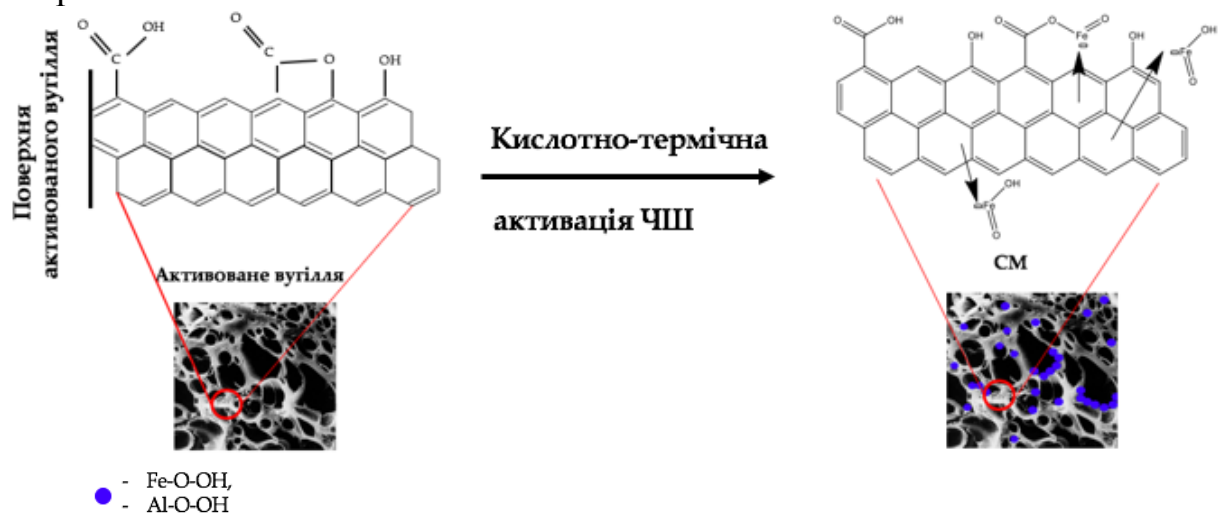


Рис. 6 Механізм закріплення компонентів РК на АВ

Для встановлення сорбційних закономірностей вилучення полютантів різної природи здійснено математичну обробку ізотерм адсорбції за моделями Ленгмюра, Фрейндліха та Тьомкіна (табл.4). Встановлено високу ефективність СМ по відношенню до ПОР, оскільки гранична сорбція складає 57,8 ммоль/г, що в 23,7 рази вище в порівнянні з АВ F300. При видаленні синтетичних ПАР спостерігається підвищення граничної сорбції в 2,6 рази для

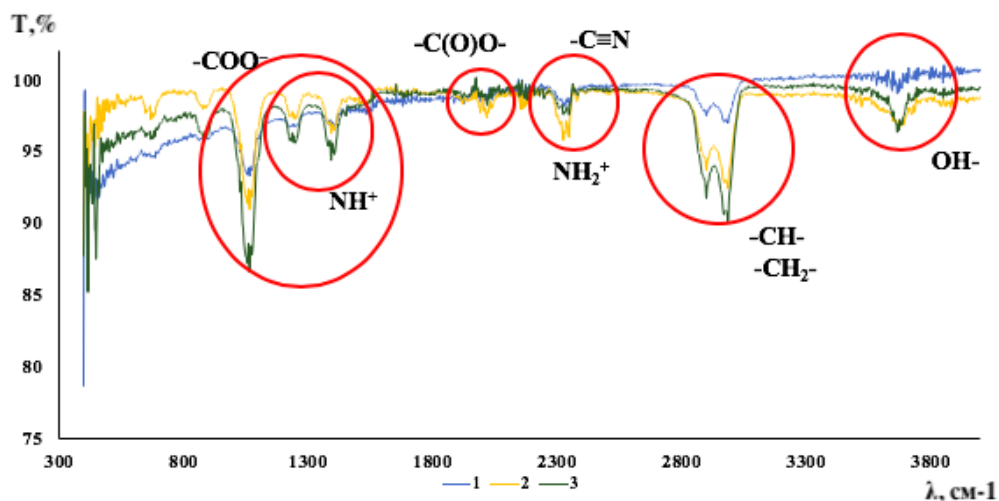
СМ в порівнянні з АВФ300. Виявлено, що СМ є ефективним при сорбції органічних барвників як катіонного типу, на прикладі барвника «Метиленового синього», так і аніонного – на прикладі «Активного яскраво-блакитного КХ». Величина граничної сорбції СМ збільшується в порівнянні з товарним вугіллям у 1,12 рази для «Метиленового синього» та в 2,54 рази для «Активного яскраво-блакитного КХ». Розраховані величини констант Фрейндліха для всіх типів забрудників свідчать про сприятливі умови їх вилучення на СМ, а величина енергії за Тьомкіним – про фізичну сорбцію (табл.4).

Фізичну природу сорбції підтверджують й ІЧ-спектроскопічні дослідження зразків СМ, барвника «Метиленовий синій» та насиченого барвником «Метиленовий синій» СМ (рис.7). Відсутність зсуву піків вказує на те, що забрудник (барвник «Метиленовий синій») не руйнується, а закріплюється в порах СМ через взаємодію поверхневих груп матеріалу з молекулами поллютанту.

Таблиця 4

Сорбційні характеристики СМ та АВ F300 по відношенню до органічних поллютантів різних природи і походження

Забрудник	ПОР (D 0,809 нм)							
Модель	Ленгмюра			Фрейндліха			Тьомкіна	
Зразок	R^2	K_L	a_{∞} , мг/г	R^2	K_F	n	R^2	B, Дж/моль
АВФ300	0,81	0,505	2,44	0,89	4,34	1,59	0,90	2,338
СМ	0,93	0,0186	57,80	0,94	3,31	1,92	0,96	1,951
Забрудник	ПАР «ОП-10» (D 5,276 нм)							
Модель	Ленгмюра			Фрейндліха			Тьомкіна	
Зразок	R^2	K_L	a_{∞} , мг/г	R^2	K_F	n	R^2	B, Дж/моль
АВФ300	0,79	0,0908	13,97	0,93	4,46	3,0	0,89	3,459
СМ	0,94	0,028	36,36	0,93	1,76	1,26	0,99	4,325
Забрудник	Барвник «Метиленовий синій» (D 1,3 нм)							
Модель	Ленгмюра			Фрейндліха			Тьомкіна	
Зразок	R^2	K_L	a_{∞} , мг/г	R^2	K_F	n	R^2	B, Дж/моль
АВФ300	0,92	0,145	7,435	0,89	2,97	1,81	0,89	2,17
СМ	0,95	0,123	8,375	0,92	1,80	1,96	0,9	2,18
Забрудник	Барвник «Конго-червоний» (D 2,52 нм)							
Модель	Ленгмюра			Фрейндліха			Тьомкіна	
Зразок	R^2	K_L	a_{∞} , мг/г	R^2	K_F	n	R^2	B, Дж/моль
АВФ300	0,92	0,0208	50,51	0,94	1,963	0,62	0,95	5,35
СМ	0,95	0,2544	4,13	0,89	1,442	1,27	0,93	1,96
Забрудник	Барвник «Активний яскраво-блакитний КХ» (D 1,63 нм)							
Модель	Ленгмюра			Фрейндліха			Тьомкіна	
Зразок	R^2	K_L	a_{∞} , мг/г	R^2	K_F	n	R^2	B, Дж/моль
АВФ300	0,87	0,0908	13,97	0,98	5,322	0,79	0,9	2,63
СМ	0,99	0,0316	33,55	0,9	3,347	2,00	0,9	4,25



1 – СМ; 2 – СМ+МБ; 3 – МБ

Рис. 7 ІЧ-спектри СМ, барвника «Метиленовий синій» та СМ з барвником після проведення сорбції

З урахуванням виявлених закономірностей сорбції і встановлених структурних, сорбційних характеристик реагентів було досліджено раціональні умови ведення сорбційних процесів, а саме вилучення з води як природної, так і синтетичної органіки.

Встановлено високу ефективність СМ для природної органіки, оскільки вже при дозі 4 г/дм³ досягається 98,8%-вий ступінь вилучення, який у 4,2 рази більший від товарного АВ, що пов'язано із перезарядкою поверхні при модифікуванні компонентами ЧШ. Що ж стосується органічних барвників, то при видаленні, наприклад, «Активного яскраво-блакитного КХ» доза має бути підвищена до 10 г/дм³, тоді ступінь його видалення сягає 97,4%, що у 1,98 рази більше ефективності АВ. Найгірше ж видаляються синтетичні органічні речовини – на прикладі ПАР «ОП-10», де доза сорбційного матеріалу має бути підвищена до 12 г/дм³, при якій досягається 75%-вий ступінь вилучення ПАР, що, тим не менш, на 18% більше ефективності товарного АВ.

Крім дози сорбенту, встановлено раціональну тривалість процесу сорбції. Найефективнішим процесом є вилучення природної органіки – на 91% за 0,5 год, що є у 11,7 рази ефективніше, ніж при використанні товарного АВ. З метою підвищення ефективності тривалість процесу необхідно збільшити для барвника «Активний блакитний КХ» до 2 год, тоді ступінь вилучення сягає 93%, що у 1,6 рази більше, ніж для АВ. ПАР ОП-10 видаляється найгірше, тривалість процесу має бути збільшена до 3,5 год, при цьому ступінь вилучення досягається 84%, що у 1,55 рази більше, ніж для товарного АВ за тих же умов.

На основі встановлених раціональних параметрів ведення процесів коагуляції та сорбції запропонована раціональна технологічна послідовність застосування отриманих реагентів, в якій передбачено використання 3 продуктів, які були синтезовані (рис. 9), а саме:

- РК, який був отриманий кислотною активацією ЧШ і використовується на стадії коагуляції;

- ТК, який був отриманий частковою кислотною активацією, і також використовується на стадії коагуляції, залежно від ряду умов.

- СМ, який отримують на основі АВ та РК і який використовується на стадії сорбції для доочищення забрудненої органікою води.

Стічна вода подається на решітку 1 для відділення мікрОВОлокнистих матеріалів, потім у бак-усереднювач 2, звідки поступає на коагуляцію у відстійник 3. Як коагулянт використовується отриманий кислотною активацією ЧШ рідкий залізо-алюмінієвий коагулянт РК. Далі вода подається на ультрафільтраційну мембрану 4 для відділення мікропластівців та завислих речовин. Після відділення, для глибокого вилучення органічних речовин, вода подається на сорбційний фільтр 5, завантажений сорбційним матеріалом СМ.

Очищена вода може використовуватись у відділенні фарбування текстильних підприємств, або скидатися до каналізації, оскільки запропонована технологічна послідовність дозволяє очистити воду до норм скиду в каналізацію.

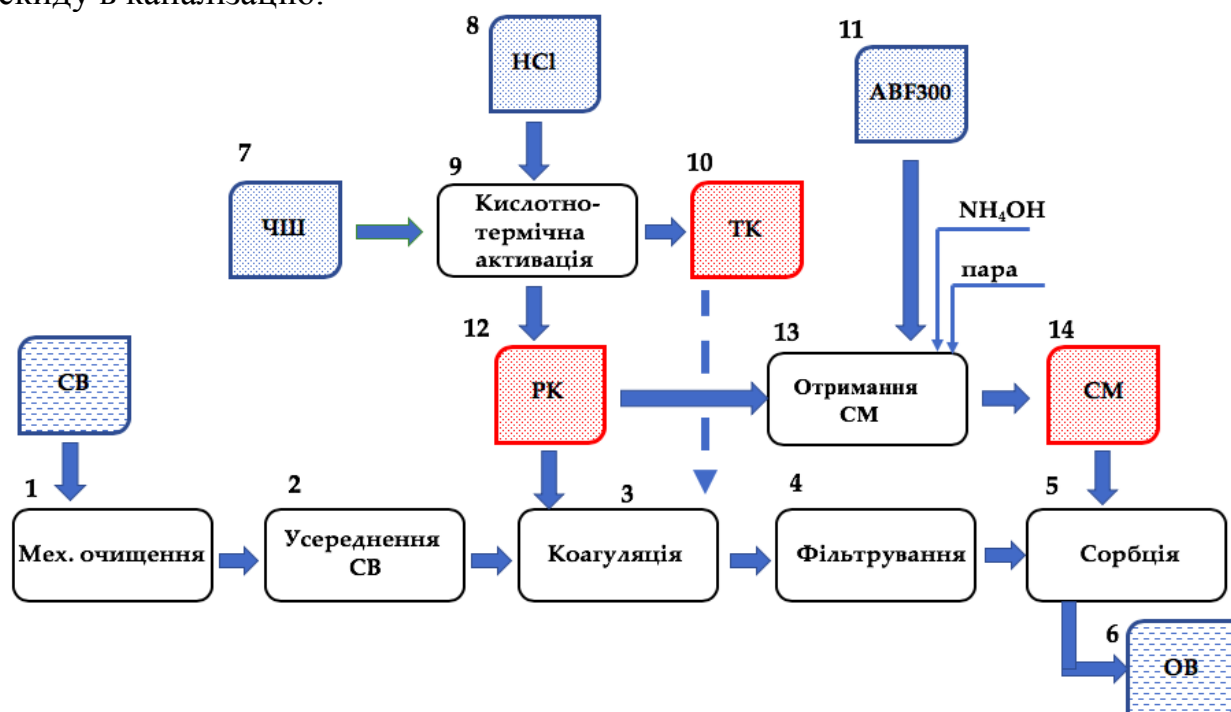


Рис. 9 Технологічна послідовність одержання та застосування отриманих реагентів: 1 – решітки; 2 – бак-усереднювач; 3 – відстійник; 4 – МФ/УФ мембрана; 5 – сорбційний фільтр; 6 – бак очищеної води; 7 – приймальний бункер ЧШ; 8 – приймальний бункер кислоти; 9 – реактор кислотно-термічної активації; 10 – приймальний бункер ТК; 11 – приймальний бункер АВ; 12 – приймальний бункер РК; 13 – реактор отримання СМ; 14 – приймальний бункер СМ.

У п'ятому розділі було проведено оцінку економічної ефективності використання отриманих реагентів у водоочищенні та порашовані техніко-економічні показники. Розраховано питому собівартість отриманих залізо-алюмінієвих комплексних коагулянтів в твердому та рідкому стані за 1 кг продукції: 9 грн 6 коп для ТК (в той час, як мінімальна вартість товарного продукту – хлориду заліза коштує 15 грн/кг); 9 грн 10 коп для РК (мінімальна

вартість на ринку України товарного сульфату алюмінію 18,5 грн/кг); майже 89 грн для СМ (в порівнянні з відомим товарним продуктом АВ F300 196 грн/кг). Рентабельність випуску таких реагентів, з урахуванням вартості сировини, основних та оборотних фондів складе: 54,9 % для ТК, 54,4% для РК та 120% для СМ відповідно.

Вартість синтезованих реагентів водоочищення розрахований на рік їх використання при очищенні стічних вод із потужністю 100 м³/день, тобто сумарному об'ємі води 25 100 м³/рік становить: для ТК при дозі 0,2 кг/м³ 45 481 грн/рік (в той час при використанні FeCl₃ такою ж дозою 0,2 г/м³ річні витрати на реагент складуть 75 300 грн/рік); для РК при дозі 0,04 кг/м³ – 9136,4 грн/рік (в той час при використанні Al₂(SO₄)₃ такою ж дозою 0,04 кг/м³ річні витрати складуть 18574 грн/рік); для СМ при дозі 3,333 кг/добу – 74 439 грн/рік (в той час при використанні АВ F300 дозою 7,143 кг/добу річні витрати складуть 351 407 грн/рік).

Тобто економічний ефект в грошовому еквіваленті від застосування синтезованих реагентів становить 29 819 грн/рік для ТК; 9 437,6 грн/рік для РК та 276 968 грн/рік для СМ, що свідчить про доцільність застосування таких реагентів у порівнянні з використанням відомих товарних продуктів.

У **додатках** наведено криві розподілення частинок за розміром; дослідження алюмінійвмісних сорбційних матеріалів методом рентгенівської дифракції; акти випробувань та впроваджень, перелік публікацій автора.

ВИСНОВКИ

Запропоновано метод отримання нових реагентів водоочищення з відходів (ЧШ) глиноземного виробництва. На основі детального дослідження складу відходів глиноземних виробництв визначено шляхи їх переробки і оцінено ефективність застосування нових реагентів і сорбентів для очищення природних і стічних вод коагуляційними і сорбційними методами. Встановлено, що за своєю ефективністю та екологічною обґрунтованістю, економічною доцільністю отримані реагенти водоочищення перевищують існуючі товарні продукти аналогічного призначення.

1. Досліджено склад відходів глиноземного виробництва МГЗ. EDX-аналізом встановлено, що основними компонентами ЧШ є оксид заліза (до 56...70%) та алюмінію (до 7,5%).

2. За експериментально встановленими і обґрунтованими режимами активації ЧШ синтезовано різні сорти реагентів водоочищення:

- рідкий залізо-алюмінієвий коагулянт (РК) отриманий кислотнотермічною активацією ЧШ (при масовому співвідношенні кислоти до шламу 1:1, температурі 105 ± 5 °С, тривалості 60 хв) 16%-вою сульфатною кислотою отримано рідкий комплексний коагулянт (РК(SO₄)) з вмістом основних компонентів: Fe - 83,24%, Al- 1,95%; Ti - 1,44% та ін. При синтезі із 15%-вою хлоридною кислотою отримано рідкий комплексний коагулянт (РК(Cl)) із вмістом основних компонентів: Fe- 82,87%, Al - 5,12%, Ti - 0,98%, Ca - 1,78% та ін.

- твердий залізо-алюмінієвий коагулянт (ТК) (вміст Fe_2O_3 30%, Al_2O_3 3%; FeCl_3 15%, AlCl_3 5%), отриманий частковою кислотною активацією з термічною обробкою. Умови отримання: масове співвідношення кислоти (HCl 15%) до шламу 0,5:1, тривалість активації 60 хв за температури 150 ± 5 °С.

3. Запропоновано і реалізовано метод підвищення сорбційно- і хемосорбційної потужності (ємності) АВ шляхом модифікації його розчином РК з прививанням на поверхні АВ F300 додаткових активних ферумвмісних центрів і розширення можливостей використання АВ для одночасного вилучення зі стічних вод органічних забрудників та іонів важких металів.

4. Методом ЕСЕМ підтверджено рівномірність розподілення сполук феруму та алюмінію у зразку СМ. Процес сорбції СМ забрудників адекватно описується моделлю Ленгмюра ($R^2 = 0,997$), що свідчить про фізичний характер сорбції. Визначено сумарний об'єм мікропор СМ ($0,483 \text{ см}^3/\text{г}$) та встановлено середній діаметр пор ($1,32 \text{ нм}$), що свідчить про переважаючу мікропористість сорбенту. Визначено питому площу поверхні СМ, що становить $1372 \text{ м}^2/\text{г}$. Збільшення константи Фрейндліха, в порівнянні з товарним АВ, свідчить про енергетичну неоднорідність поверхні, що підтверджує наявність сполук заліза на поверхні СМ.

5. Встановлено високу ефективність СМ по відношенню до природних органічних речовин (ПОР), оскільки величина граничної сорбції складає $57,8 \text{ ммоль/г}$, що в 23,7 рази вище в порівнянні з АВ F300. Виявлено підвищення ефективності адсорбції ПОР на 83% та синтетичних органічних речовин, а саме барвника «Активного яскраво-блакитного КХ» на 48,3 %, ПАР ОП-10 на 30% на СМ в порівнянні з АВ, що зумовлено наявністю нових активних центрів внаслідок модифікації.

6. Запропоновано ймовірний механізм закріплення компонентів ЧШ на поверхні АВ, а саме: через розкриття лактонних груп та утворення їх зв'язку з сполуками заліза, що підтверджується встановленням наявності поверхневих груп та підвищення АСОЄ (у 1,15 раз) та збільшенням кількості фенольних та карбоксильних груп. Виявлено донорно-акцепторну взаємодію між електронною густиною ароматичних кілець біля гетероатомів.

7. Запропоновано технологічну послідовність одержання і застосування отриманих реагентів в процесах очищення забруднених вод від органічних поліютантів різного походження. Апробацією в напівпромислових умовах підтверджено ефективність використання отриманих реагентів (2 акти впровадження) та цінність результатів дисертаційних досліджень для навчального процесу.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. **Kyrii S.**, Kosogina I., Astrelin I. (2015). The Efficiency of Coagulation Treatment Wastewater by Reagent Obtained from Waste Alumina Production. Research bulletin of National Technical University of Ukraine “Kyiv Polytechnic Institute”, 6 (104), 95–101. *Особистий внесок здобувача: проведення синтезу коагуляційних реагентів з глиноземних відходів та аналіз даних, отриманих при перевірці їх коагуляційної ефективності, підготовка статті.*

2. **Kyrii S.**, Kosogina I., Astrelin I., Mosiuk V. (2017). Utilization of "red mud" being a part of new effective adsorbent in water treatment. Journal Water and Water Purification Technologies. Scientific and Technical News, 1, 3 – 11. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, обговорення отриманих результатів та написання статті.*

3. **S.O. Kyrii**, I.V. Kosogina, I.M. Astrelin, L.S. Obodenko. (2018). Investigation of the properties of activated carbon modified by wastes of alumina production. Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii, 2, 70- 78. *Особистий внесок здобувача: проведення модифікації активованого вугілля та його випробування, обговорення результатів та написання статті.*

4. Fedenko Yu., **Kyrii S.**, Miakushko L., Pechonchyk I. (2018). Regularities of coagulation purification of natural water by coagulants based on iron (III) chloride. Slovak international scientific journal, 21, 11-13. *Особистий внесок здобувача: обговорення отриманих результатів, аналіз літературних даних.*

5. **S. Kyrii**, A. Tyvonenko, I. Kosogina, T. Dontsova, I. Astrelin, O. Melnichuk. (2018). A comparison of carbon-containing and clay sorption materials and (nano)composites based on them. Norwegian Journal of development of the International Science, 25, 19-27. *Особистий внесок здобувача: обговорення результатів, написання та подання статті.*

6. **Kyrii S.**, Krimets G., Kosogina I., Astrelin I., Fedorenko O. Applying AOPs for antibiotics excstraction from wastewater. (2019). Norwegian Journal of development of the International Science, 26, 26-31. *Особистий внесок здобувача: обговорення результатів, написання та подання статті.*

7. Патент України на корисну модель № 90780 Україна, МПК (2006.01) C02F 11/14. Спосіб отримання реагенту з червоних шламів для очищення стічних вод: **Нечипорук С.О.**, Косогіна І.В., Астрелін І.М., Верещук Н.В. Заявка № u201315599 від 31.12.2013. Опубл. 10.06.2014, Бюл. №11.

Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, участь у обговоренні формули винаходу.

8. **Нечипорук С.О.**, Косогіна І.В. (2014). Отримання реагенту з червоних шламів для очищення стічних вод. *Збірка тез доповідей V Всеукраїнської науково-практичної конференції з міжнародною участю “Вода в харчовій промисловості”*, Одеса, 135 –136.

9. **Нечипорук С.О.**, Косогіна І.В., Кирієнко О.Ю. (2014). Використання в технології водоочищення реагенту синтезованого з відходів. *Збірка тез доповідей V Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології*, Київ, 190.

10. **Кирий С.О.**, Косогіна І.В., Коновалова А.С. (2015). Вплив тривалості коагуляції на ефективність очищення стічних вод. *Збірка тез доповідей Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених “Хімія та сучасні технології”*, Дніпропетровськ, 33 – 34.

11. **Kyrii S.**, Kosogina I., Astrelin I. (2015). Investigation duration of coagulation treatment on the recovery of organic components from wastewater. *Сборник материалов Международной научно-практической конференции “Вода для жизни”*, Чкалов, Таджикистан, 124–125.

12. **Кирий С.О.**, Косогіна І.В., Носік В.В. (2016). Застосування коагуляційного реагенту, отриманого з промислових відходів у технології водоочищення. *Збірка матеріалів III Міжнародної науково-практичної конференції “Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти”*, Київ, 94 - 96.

13. **Кирий С.О.**, Косогіна І.В., Ободенко Л.С. (2016). Використання сорбенту синтезованого з промислових відходів у технології водоочищення. *Збірка тез доповідей VI Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології*, Київ, 196.

14. **Кирий С.О.**, Косогіна І.В., Ободенко Л.С. (2016). Новий коагуляційний реагент у технології очищення стічних вод. *Збірка тез доповідей I Всеукраїнської науково-методичної конференції “Освіта, наука та виробництво: розвиток та перспективи”*, Шостка, 28–29.

15. **Кирий С.О.**, Астрелін І.М., Косогіна І.В. (2016). Новий ефективний сорбент для видалення барвників зі стічних вод. *Збірка матеріалів IV Міжнародної науково-практичної конференції «Чиста вода. Фундаментальні і прикладні та промислові аспекти» “Чиста вода 2016”*, Київ, 103-104.

16. **Кирий С.О.**, Косогіна І.В. (2017). Дослідження нового реагенту синтезованого з відходів алюмінієвої промисловості «червоний шлам». *Збірка тез доповідей VIII Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих учених, аспірантів і студентів*, Одеса, 75-77.

17. **Кирий С.О.**, Косогіна І.В., Ободенко Л.С. (2017). Модифікація активованого вугілля компонентами червоного шламу. *Перший том збірника тез доповідей VIII Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології»*, Дніпро, 54-55.

18. Косогіна І.В., Астрелін І.М., **Кирий С.О.**, Носик В.В. (2017). Синтез композицион-ных сорбентов из активированного угля и отходов глиноземных производств. *Сборник Материалов V Международного Водного Форума «Водные ресурсы и климат»*, 2 ч, Белорусь, Минск, 83 - 87.

19. **Кирий С.О.**, Косогіна І.В., Нечипорук Д.О. (2017). Перевірка ефективності сорбційних матеріалів, отриманих на основі “червоного шламу”. *Proceedings of the V International Scientific and Technical Conference “Pure water. Fundamental, applied and industrial aspects”*, Kyiv, 124-125.

20. **Kyrii S.**, Maletskyi Z. (2017). Influence of synthesis conditions on properties of Al-based fine particle adsorbent. *Book of abstracts III Ukrainian-Polish scientific conference “Membrane and sorption processes and technologies”*, Kyiv, 162-163.

21. **Кириї С.О.**, Косогіна І.В., Нечипорук Д.О. (2018). Перевірка ефективності сорбційного матеріалу, модифікованого відходами глиноземних виробництв. *Збірка тез доповідей VII Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології*, Київ, 104.

22. **Kyrii S.**, Maletskyi Z. (2018). NOM adsorption by Heated Aluminum Oxide Particles (HAOP) obtained at different temperature, pH and synthesis time. *Book of abstracts II International Scientific and Technical Conference "Future prospects and reality towards waterproofing technologies"*, Kyiv, 114-116.

23. **Svitlana Kyrii**, Iryna Kosogina. (2018). Study of activated carbon modified with red mud. *Book of abstracts 4th International Turkic World Conference on Chemical Sciences and Technologies (ITWCCST 2018) & 2nd International Conference on Innovations in Natural Science and Engineering*, Kiev, 112.

24. **Кириї С.О.**, Косогіна І.В., Нечипорук Д.О. (2018). Дослідження реагенту водоочищення синтезованого з відходів глиноземних виробництв на стічних водах забруднених барвниками. *Збірка матеріалів IV Міжнародної науково-практичної конференції «Хімічна технологія: наука, економіка та виробництво»*, Шостка, 140-143.

25. **S.O. Kyrii**, D.O Nechyporuk, I.V. Kosogina, T.A. Dontsova. (2019). Studying the red mud properties as sorbent. *Международная конференция «Современные тенденции в развитии водоснабжения и водоотведения»*, посвященная 145-летию юбилею УП «Минскводоканал» 13-14 февраля 2019 года.

26. **S.O. Kyrii**, I.V. Kosogina, M.P. Osmuk, K.V. Okhrimenko. (2019). The study of copper removal by activated carbon modified with red mud. *International Scientific and Technical Conference of Young Scientists "Innovation Materials and Technologies"*, Republic of Belarus, Minsk, 166-168.

АНОТАЦІЯ

Кириї С.О. Реагенти водоочищення на основі відходів глиноземного виробництва. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.21 – технологія водоочищення. Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Київ, 2019.

Дисертацію присвячено створенню реагентів водоочищення із відходів глиноземних виробництв для очищення стічних вод від органічних речовин природного (природні органічні речовини) та синтетичного (барвники, ПАР) походження. В роботі представлено принципи створення реагентів водоочищення із коагуляційними та сорбційними властивостями.

Виявлено, що використання твердого комплексного коагулянту (ТК) пришвидшує процес коагуляції за рахунок наявних в його складі крім хлоридної форми металів, ще й оксидної, що забезпечує додаткові центри кристалізації, однак зумовлює необхідність збільшення дози коагулянту.

Використання ж рідких залізо-алюмінієвих коагулянтів РК дозволяє знизити дозу і досягти ефективності коагуляції на рівні відомих товарних коагулянтів.

Встановлено, що перебіг сорбційних процесів із застосуванням синтезованого з використанням відходів глиноземних виробництв сорбційного матеріалу СМ має фізичний характер та є більш ефективним ніж за використання товарного АВ.

Розроблено технологічну послідовність одержання та застосування отриманих реагентів для очищення стічних вод від органічних поллютантів. Обґрунтовано економічну доцільність створення та використання реагентів на основі відходів глиноземних виробництв.

Ключові слова: реагенти водоочищення, стічні води, поллютанти природного та синтетичного походження, барвники, відходи глиноземних виробництв, червоний шлам, коагулянти, сорбенти.

АННОТАЦІЯ

Кирий С.А. Реагенты водоочистки на основе отходов глиноземного производства. - Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.21 - технология водоочистки. Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского», Киев, 2019.

Диссертация посвящена созданию реагентов водоочистки из отходов глиноземных производств для очистки сточных вод от органических веществ природного (природные органические вещества) и синтетического (красители, ПАВ) происхождения. В работе представлены принципы создания реагентов водоочистки с коагуляционными и сорбционными свойствами.

Выявлено, что использование твердого комплексного коагулянта (ТК) ускоряет процесс коагуляции за счет имеющихся в его составе кроме соляной формы металлов, еще и оксидную, что обеспечивает дополнительные центры кристаллизации, однако вызывает необходимость увеличения дозы коагулянта. Использование же жидких железо-алюминиевых коагулянтов (РК) позволяет снизить дозу и достичь эффективности коагуляции на уровне известных товарных коагулянтов.

Установлено, что протекание сорбционных процессов с использованием синтезированного материала СМ имеет физический характер и более эффективно нежели при использовании товарного активированного угля.

Разработана технологическая последовательность получения и применения полученных реагентов для очистки сточных вод от органических загрязнителей. Обоснованно экономическую целесообразность создания и использования реагентов на основе отходов глиноземных производств.

Ключевые слова: реагенты водоочистки, сточные воды, поллютанты природного и синтетического происхождения, красители, отходы глиноземных производств, красный шлам, коагулянты, сорбенты.

ABSTRACT**Kyrii S.O. Water purification reagents based on waste of alumina production. – Qualifying scientific work with the manuscript copyright.**

The thesis for a candidate of technical sciences degree by the specialty 05.17.21 "Technology of water purification". - National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", Ministry of Education and Science of Ukraine, Kyiv, 2019.

The thesis is devoted to water purification reagents based on wastes of alumina production (red mud) creation and research, checking their efficiency and creation a technological sequence of wastewater treatment from organic pollutants of various nature by synthesized water purification reagents. The principle of creating water purification reagents as coagulants (in solid and liquid form) and as sorption materials are presented and substantiated in the thesis. The choice of red mud as a raw material for the synthesis of such reagents is shown and grounded.

Rational conditions for obtaining a solid complexed iron-aluminum coagulant (TK) by partial acid-thermal activation with acid deficiency was established. It was found that in the resulting product due to the partial conversion of the oxide form of metals into chloride, only a part of the metals hydrolyzes, the remainder acts as a damping agent, increasing the centers of crystallization, but necessitates an increase in the coagulant dose. The rational conditions for obtaining liquid complexed iron-aluminum coagulant (PK) by acid activation of red mud with chloride or sulfate acid was established. The elemental composition of the PK according to the main components was determined by X-ray fluorescence method, characterized by the following chemical composition (according to the main components): coagulant of PK(SO₄) - Fe - 83,24%, Al - 1,95%; Ti - 1.44%, and PK(Cl) - Fe - 82.87%, Al - 5.12%, Ti - 0.98%, Ca - 1.78%.

It was found the rational conditions for obtaining sorption material CM: obtaining the solution of acidic activation of red mud in the form of chlorides (or sulfates) of iron and aluminum (RK), followed by impregnation of activated carbon Filtrasorb 300 and precipitation of iron salts and addition of a solution of ammonia, followed by heat treatment with steam at temperature 320 °C. By Boem method was determinate the presence of surface groups for AB and CM. It was established that when fixing iron oxides and aluminum on the surface of activated carbon, its anion sorption exchange capacity increases as a result of the formation of carboxylic and phenolic groups, which contributes to more complete capture of organic pollutants on the material surface. The mechanism of fastening of components of red mud on the surface of activated carbon is proposed, namely, through the disclosure of lactone groups and the formation of the connection with iron compounds, which is confirmed by the establishment of presence of surface groups and an increase of ASEC by 1.15 times and an increase in phenolic and carboxylic groups; as well as due to the donor-acceptor interaction between the electronic density of aromatic rings near the heteroatoms.

It was found that SM is effective in sorption of organic dyes as a cationic type, for example, methylene blue and anionic dye, for example, active bright blue HF, since the limiting sorption increases in comparison with carbon in 1,12 times for

methylene blue and in 2,54 times for the active bright blue HF. At the same time, in the case of anionic dye (Congo-red) decreases by 12,2 times. The Freundlich constant indicates favorable conditions for CM and Temkin's energy for physical sorption. On the basis of the received regularities of structural-sorption characteristics, the rational conditions for conducting sorption processes, namely the removal of both natural and synthetic organic matter, were investigated.

It was estimated the economic efficiency of using the obtained reagents in water treatment, technical and economic indicators were calculated. Thus, the specific cost of the reagents received per/kg of products was set at 9 UAH 10 coins for PK and almost UAH 89 for CM in comparison with the known products of aluminum sulfate 15 UAH and ABF300 196 UAH respectively. The economic effect for the PK is almost UAH 6000, for CM UAH 279 463, which proves the feasibility of using such reagents in comparison with the use of known commodity products.

It was first discovered that as a result of the application of activated carbon on the surface of iron oxides derived from alumina waste, the amount of anionic groups increased by 13% due to an increase of 50% carboxyl groups and 62,% phenol groups with bond breakage in lactone groups, which contributes to the increase of the sorption efficiency by increasing the positive charge of the surface and the emergence of additional interaction of the surface functional groups of the material with the pollutant molecules.

Key words: water purification reagents, complex coagulants, sorption materials, industrial waste, red mud, wastewater, coagulants, sorbents.